

Total inorganic carbon extn. before carbon analysis - uses acid in gaseous form mixed with extractor gas and water

Publication number: DE3942229
Publication date: 1991-07-04
Inventor: VOSS WERNER (DE)
Applicant: MAIHAK AG (DE)
Classification:
- international: G01N1/34; G01N31/00; G01N33/18; G01N1/34;
G01N31/00; G01N33/18; (IPC1-7): B01L5/00;
G01N1/10; G01N1/28; G01N33/18
- european: G01N1/34; G01N31/00C; G01N33/18D
Application number: DE19893942229 19891221
Priority number(s): DE19893942229 19891221

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3942229

For determining carbon in water, the total inorganic carbon is just extracted, as a mixt. of gas, CO₂ and volatile organic carbon, by passage through the sample of gas, esp. air, contg. acid, e.g. HCl in gaseous form. The acid gas may be metered as gas into the extractor gas flow or supplied thereto in liq. form. Acid gas concn. is adjusted in dependence on extractor gas temp. Extractor gas, acid gas and water may be sprayed into a stripper chamber from which the water, freed of inorganic carbon, and the extractor gas are separately discharged. The extractor forms part of a device for determining total organic carbon, volatile organic carbon, or other related analyses. ADVANTAGE - Use of gaseous acid greatly simplifies TIC sepn., and permits controlled addn. of smaller vol. of water.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift

⑯ DE 39 42 229 C 2

⑯ Int. Cl. 5:
G 01 N 1/10

G 01 N 1/28
B 01 L 5/00
G 01 N 33/18

⑯ Aktenzeichen: P 39 42 229.1-52
⑯ Anmeldetag: 21. 12. 89
⑯ Offenlegungstag: 4. 7. 91
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 16. 7. 92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Maihak AG, 2000 Hamburg, DE

⑯ Vertreter:

Schaefer, K., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑯ Erfinder:

Voß, Werner, 2000 Hamburg, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	38 16 768 C1
DE	35 21 632 A1
DE	28 23 587 A1
DE	24 58 143 A1
US	40 95 951
US	36 07 071

⑯ Abscheider von gesamt anorganischem Kohlenstoff (TIC-Abscheider)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen TIC-Abscheider der im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Art.

5 In allen natürlichen Wässern und Abwässern befinden sich organische Kohlenstoffverbindungen, die in ihren Konzentrationen als Summenparameter erfaßt werden. Zunächst seien zur Zitatverkürzung die folgenden, auf diesem Gebiet geläufigen Begriffe erläutert:

TC (total carbon)	= gesamt Kohlenstoff
TOC (total organic carbon)	= gesamt organischer Kohlenstoff
TIC (total inorganic carbon)	= gesamt anorganischer Kohlenstoff
VOC (volatile organic carbon)	= flüchtiger organischer Kohlenstoff

15 In der Regel interessiert in erster Linie die Gewässerbelastung mit organischen Substanzen, was am einfachsten über eine TOC-Bestimmung feststellbar ist. Nach dem Stand der Technik werden dazu Geräte eingesetzt, in denen zum quantitativen Nachweis TC-Analysatoren verwendet werden, die für solche Zwecke am besten geeignet sind. Das setzt allerdings voraus, daß in dem Abwasser das TIC zunächst entfernt werden muß, da es sonst mitgemessen würde. Zu diesem Zweck werden TIC-Abscheider, wie sie z. B. aus der US-PS 40 95 951, der DE-OS 24 58 143 und der US-PS 36 07 071 offenbart sind, eine Einheit auf, in der das TIC durch Ansäuern in CO₂ überführt wird. Das entstandene CO₂ wird dann, wie z. B. in der DE-OS 28 23 587 offenbart, mittels Durchleiten eines sauerstofffreien Gases ausgetrieben. Da dabei aber auch das VOC aus dem Wasser ausgetrieben wurde, wird, wenn dieses erhalten bleiben muß, anschließend das Gas von CO₂ befreit und sodann mit dem Wasser zusammen dem TC-Analysator zugeführt. Dieser mißt also im Endeffekt tatsächlich das TOC, ohne TIC, aber mit VOC.

25 Die im Stand der Technik bekannten TIC-Abscheider weisen einen erheblichen Nachteil auf. Das Ansäuern erfolgt in üblicher Weise durch Flüssigsäurezugabe. Da ein bestimmter pH-Bereich nicht verlassen werden soll, muß einigermaßen genau dosiert werden. Bei kleinen Wassermengen, wie sie für den TC-Analysator ausreichen, führt dies zu erheblichen technischen Problemen bei der Säuredosierung, die sich bei bekannten Geräten nur dadurch lösen lassen, daß der Wasserdurchsatz weit über die für den TC-Analysator erwünschte Menge erhöht 30 wird. Entsprechend muß auch der Gasdurchsatz erhöht werden. Der Vorteil hieran ist, daß die Säuredosierungsregelung beherrschbar wird. Nachteilig daran ist aber, daß der Wasserdurchsatz anschließend in einen kleineren, dem TC-Analysator zuzuführenden Strom und in einen größeren zu verwerfenden Strom aufgeteilt werden muß. Genau in demselben Teilungsverhältnis muß aber auch der Gasgemischstrom aufgeteilt werden. Die dazu erforderlichen komplizierten Einrichtungen zur korrekten Aufteilung von Gas- und Wasserströmen gestalten 35 die Apparatur aber wiederum außerordentlich aufwendig. Da bei den bekannten TIC-Abscheidern ein weit über das benötigte Maß hinaus erhöhter Wasserdurchsatz zu verarbeiten ist, erhöht sich auch der zum Ansäuern dieses hohen Wasserdurchsatzes benötigte Säureverbrauch über das an sich erforderliche Maß.

40 Im Bereich der Verfahrenstechnik ist es darüber hinaus für einige Bereiche bekannt, eine Säurezudosierung in Form von Gas vorzunehmen. So offenbart z. B. die DE-PS 38 16 768 ein Abgasreinigungsverfahren, bei dem Rauchgas, in diesem Fall Fluor- und/oder Chlorwasserstoff, durch eine Waschflüssigkeit geleitet wird. Infolge dieses Durchleitens kommt es zwangsläufig zu einer Ansäuerung der Waschflüssigkeit. Weiterhin offenbart die DE-OS 35 21 632 ein Verfahren zur Regenerierung einer Eisenchlorid und Salzsäure enthaltenden wäßrigen Lösung, bei dem die Lösung unter anderem mit konzentriertem HCL-Gas gemischt wird und in weiteren Schritten dann sowohl Eisenchlorid als auch Salzsäure gewonnen werden.

45 Ausgehend von dem Stand der Technik ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen TIC-Abscheider zu schaffen, bei dem sich die Säurezudosierung ohne Funktionseinbußen einfacher und kostengünstiger ausführen läßt.

50 Diese Aufgabe wird bei einem TIC-Abscheider gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Kennzeichnungsteils des Anspruches 1 gelöst. Die erfindungsgemäße Vorrichtung arbeitet nach dem folgenden Prinzip:

Das Durchsatzgas, beispielsweise Luft, wird durch die verwendete Säure, z. B. HCL, in üblicher Flüssigform (in wassergelöster Form) geführt und nimmt dabei Säuregas in einer der Konzentration entsprechenden Menge mit. Die bislang für TIC-Abscheider nicht bekannte Verwendung von Säure in Gasform führt zu einer drastischen technischen Vereinfachung des Gerätes. Das Säuregas läßt sich somit auch kleineren Wassermengen exakt zudosieren. Der Durchsatz des TIC-Abscheiders kann also dem Durchsatz des TC-Analysators angepaßt sein. Demzufolge können die aufwendigen und teuren Apparaturteile zur wasser- und gasseitigen Stromteilung entfallen.

55 Vorteilhafterweise wird die Säurekonzentration im Gemisch aus Durchsatz- und Säuregas gemäß Anspruch 2 eingeregelt. Eine Einstellung der Säurekonzentration in der Flüssigkeit ist z. B. möglich, ohne daß irgendwelche sonstigen Dosierapparaturen erforderlich sind. Muß man von einer vorgegebenen Säurekonzentration in der Flüssigkeit ausgehen, so läßt sich die Konzentration in dem durchgeleiteten Gasgemisch über die Temperatur der Flüssigsäure einstellen.

60 Weiterhin vorteilhaft sind die Merkmale des Anspruches 3 vorgesehen. Eine bereits ausgebildete Vorrichtung führt noch einmal zu einer erheblichen Vereinfachung, da das Ansäuern des Wassers und der Gasdurchsatz zur CO₂-Austreibung in einem Schritt rasch und bei bester Durchmischung erfolgen. Ein wesentlicher Vorteil dieser Konstruktionsweise ist die erhebliche Verkürzung der Ansprechzeit, da die während des Verdüssens in dem Raum befindliche Wassermenge sehr klein gehalten werden kann. Kohlenstoffkonzentrationsänderungen im Wasser werden also außerordentlich schnell im nachgeschalteten TC-Analysator nachgewiesen.

In den Zeichnungen ist die Erfindung beispielsweise und schematisch dargestellt. Es zeigt Fig. 1 den eingangs beschriebenen bekannten TIC-Abscheider nach dem Stand der Technik, Fig. 2 eine Ausführungsform des TIC-Abscheiders gemäß Patentanspruch 1.

In Fig. 1 ist der heute übliche Stand der Technik auf dem Gebiet der TIC-Abscheider für Geräte zum Nachweis von Kohlenstoff in Wasser dargestellt, und zwar am Beispiel eines Gerätes zur TOC-Bestimmung. 5

An einem Stripgefäß 1 wird über eine Leitung 2 das Abwasser zu- und über eine Leitung 3 abgeführt. Dem Stripgefäß 1 wird über eine Leitung 4, beherrscht von einer Dosiereinrichtung 5, Flüssigsäure zugeführt. Je nach verwendetem TC-Analysator wird üblicherweise Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet.

Über eine Leitung 6 wird dem Stripgefäß 1 ein neutrales Durchsatzgas zugeführt und über eine Leitung 7 aus diesem abgezogen. Dabei sind die Leitungen 6 und 7 derart angeschlossen, daß das Gas im Stripgefäß 1 zum Zwecke homogener Durchmischung möglichst stark verdüst. 10

Die Leitung 3 führt das Abwasser zu einem Stromteiler 8, von dem eine Leitung 9 einen kleineren Teil des Flüssigkeitsdurchsatzes einem TC-Analysator 10 zuführt. Dieser weist üblicherweise einen Oxydator auf, der üblicherweise entweder mittels hoher Temperaturen oder mittels UV-Strahlung sämtliche Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ aufoxidiert, und einen nachgeschalteten CO₂-Analysator, der beispielsweise mit IR-Meßmethoden den CO₂ quantitativ nachweist. 15

Da der TC-Analysator 10 Kohlenstoff aus sämtlichen im Wasser enthaltenen Verbindungen, also aus organischen und anorganischen Verbindungen nachweist, muß das TIC vorher abgeschieden werden. Dazu dient das Ansäuern und der Gasdurchsatz im Stripgefäß 1. Durch das Ansäuern wird das gesamte TIC in CO₂ überführt, welches mit dem bei 6 eingeblasenen Durchsatzgas zur Leitung 7 ausgetrieben wird. Als Durchsatzgas kann irgendein an diesem Vorgang neutral unbeteiligt Gas verwendet werden. Gereinigte Luft ist für diese Gasdurchsatzzwecke sehr gut geeignet. 20

Zu dem nachzuweisenden TOC gehören auch flüchtige organische Anteile im Wasser (VOC). Ein Beispiel ist das immer wieder in Abwässern zu findende Benzol. Beim Gasdurchsatz im Stripgefäß 1 werden aber auch die VOC ausgetrieben, so daß aus dem Stripgefäß 1 auf der Leitung 7 ein Gemisch, bestehend aus neutralem Durchsatzgas, CO₂ und VOC austritt. Das auf der Leitung 3 aus dem Stripgefäß 1 abfließende Wasser ist frei von TIC und enthält vom TOC alle Anteile, die nicht als VOC im Gasgemisch auf der Leitung 7 abgehen. 25

Soll das gesamte TOC, also unter Einschluß des VOC, bestimmt werden, so müssen Gas und Wasser gemeinsam dem TC-Analysator 10 zugeführt werden. Dazu ist die Leitung 7 über einen Stromteiler 11 an eine zum TC-Analysator 10 führende Leitung 12 angeschlossen. 30

In der Leitung 12 ist ein CO₂-Absorber 13 angeordnet, der das CO₂ aus dem Gasgemisch entfernt, also den dem TIC im Abwasser entsprechenden Kohlenstoffanteil, jedoch das VOC durchläßt.

Ein handelsüblicher TC-Analysator 10 benötigt im dargestellten Ausführungsbeispiel einen Flüssigkeitsdurchsatz auf der Leitung 9 von z. B. 40 ml/h. Wollte man bei diesem Wasserdurchsatz Schadstoffe nachweisen, die ihre Konzentration innerhalb von 5 Minuten ändern, so dürfte das Stripgefäß 1 nur höchstens in der Größenordnung 3 cm³ Inhalt haben, da sich sonst der Wasserdurchsatz über einen längeren Zeitraum vermischen würde, die zeitliche Auflösung also schlechter würde. 35

Einem derart kleinen Gefäß flüssige Säure über die Leitung 4 exakt (unter Einhaltung eines vorgeschriebenen pH-Bereiches von z. B. 1 – 3) zuzumischen, ist aber technisch kaum möglich. Das Stripgefäß 1 wird also um etwa den Faktor 10 vergrößert, wodurch das Säuredosierproblem gelöst wird. Um die zeitliche Auflösung nicht ebenfalls um den Faktor 10 zu verschlechtern, wird nun der Wasserdurchsatz erhöht, und zwar werden 400 ml/h auf der Leitung 2 zugeführt. Diese 400 ml/h verlassen das Stripgefäß 1 auch auf der Leitung 3. Der Stromteiler 8 teilt, wie dargestellt, in konstante Teilströme von 40 ml/h auf der Leitung 9 und 360 ml/h auf einer Abflußleitung 14. 40

Da die Wasser- und Gasströme auf den Leitungen 9 und 12 genau dem ursprünglichen Verhältnis entsprechen müssen, muß auch der Gasstrom mit dem Stromteiler 11 entsprechend aufgeteilt werden, und zwar genau in demselben Verhältnis, im dargestellten Beispiel also im Verhältnis von 225 l/h zu 25 l/h. 45

Die schematisch stark vereinfacht angedeuteten Stromteiler 8 und 11 stellen aber technisch schwierige Probleme. Sie weisen eine Reihe komplizierter Ventile und sonstiger Teile auf. Dadurch wird der dem TC-Analysator 10 vorgeschaltete TIC-Abscheider sehr aufwendig und teuer in seiner Konstruktion. 50

Eine erste Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 2 dargestellt. Mit erheblich geringeren Mitteln erfüllt sie genau dieselbe Funktion wie der bekannte TIC-Abscheider der Fig. 1.

Da bestimmte Vorrichtungsteile übereinstimmend sind, sind für entsprechende Teile der Fig. 2 die Bezugszeichen der Fig. 1 verwendet, und zwar mit zwei Beistrichen versehen. 55

Im Gegensatz zum Stand der Technik wird bei der Vorrichtung gemäß Fig. 2 die Säurezudosierung nicht mit Hilfe von Flüssigsäure, sondern mittels angesäuertem Durchsatzgas vorgenommen. Das Durchsatzgas, z. B. Luft, wird dazu von einer Leitung 15 in ein Säuregefäß 16 unter dem Flüssigkeitsspiegel der Säure eingeleitet.

Beim Aufsteigen durch die Säure, beispielsweise Salzsäure, nehmen die Gasblasen Säuregas auf. Die Mischung von Durchsatzgas und Säuregas wird auf einer Leitung 17 abgeführt und in einem einfachen T-Stück 18 mit dem zu analysierenden Abwasser, das auf einer Leitung 19 zugeführt wird, vereinigt. Vom T-Stück 18 wird das Gas/Wassergemisch einer Düse 20 zugeführt, die das Gas/Wassergemisch in einen Raum 21 verdüst. 60

Bei diesem Verdüßungsvorgang wird in einem einzigen sehr raschen Vorgang das Abwasser mit Säuregas gemischt und gleichzeitig das erwünschte Austreiben des TIC-Anteiles in Form von CO₂ bewirkt. Am Boden des Gefäßes 21 sammelt sich das TIC-freie Abwasser und wird mit einer Leitung 9" dem TC-Analysator 10" zugeführt. Im oberen Bereich des Raumes 21 geht eine Gasleitung 12" ab, die das Gasgemisch dem TC-Analysator 10" zuführt, wobei in der Leitung 12" wiederum ein CO₂-Absorber 13" zwischengeschaltet ist. 65

Die Konzentration des Säuregases im Gemisch Durchsatzgas/Säuregas, das in der Leitung 17 vorliegt, ergibt

sich bei ausreichenden Austauschkapazitäten in dem Säuregefäß 16 durch den Dampfdruck des Säuregases. Dieses kann über die Säurekonzentration der Flüssigsäure eingestellt werden oder auch über die Temperatur der Flüssigsäure. Anorganische Säuren mit hohem Dampfdruck sind für diese Anwendung von Vorteil, insbesondere Salzsäure und Salpetersäure.

5 Die dargestellte Ausführungsform erlaubt eine exakte Säurebeimischung auch bei kleinen Probevolumen. Durch den Übergang bei der Säuredosierung von Flüssigsäure auf das Durchsatzgas entfallen, wie der Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt, die Stromteiler 8 und 11.

10 Der TIC-Abscheider gemäß Patentanspruch 1 ist in Fig. 2 als Teil eines Gerätes zur TOC-Bestimmung dargestellt. Mit einfachen Änderungen kann das dargestellte Gerät aber auch zur VOC-Bestimmung oder zur TIC-Bestimmung verwendet werden. In allen diesen Fällen ist vor Einsatz des eigentlichen quantitativen messenden Analysators ein TIC-Abscheider erforderlich.

15 Am Beispiel der Fig. 2 seien diese Möglichkeiten kurz erläutert. In der Vorrichtung gemäß Fig. 2 mißt der TC-Analysator 10" nur TOC, einschließlich VOC. Würde der TC-Analysator 10" an die Leitung 12" vor dem CO₂-Absorber 13" angeschlossen, so würde er nicht TOC messen, sondern TIC+VOC. Wäre er nur an das Ende der Leitung 12" angeschlossen, so würde er nur VOC messen. Wäre er nur an die Leitung 9" angeschlossen, so würde er nur die nichtflüchtigen Anteile von TOC bestimmen.

Patentansprüche

20 1. Abscheider von gesamt anorganischem Kohlenstoff (TIC-Abscheider) für Geräte zum Nachweis von Kohlenstoff in Wasserproben, wobei der Wasserprobe das TIC mittels Säurezudosierung und Gasdurchsatz in Form eines Gemisches aus Durchsatzgas, CO₂ und flüchtigem organischem Kohlenstoff entziehbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß zur Säurezudosierung das Durchsatzgas vor Einleitung in die Wasserprobe durch Flüssigsäure leitbar ist und daß der Wasserprobe ein Gemisch aus Durchsatzgas und Säuregas zuführbar ist.

25 2. TIC-Abscheider nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekonzentration im Gemisch aus Durchsatzgas und Säuregas über die Konzentration und/oder die Temperatur der Flüssigsäure einstellbar ist.

30 3. TIC-Abscheider nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Durchsatzgas und Säuregas und die Wasserprobe gemeinsam in einem Raum verdüsbar sind, dem TIC-freies Wasser und ein Gemisch aus Durchsatzgas, CO₂ und flüchtigem organischem Kohlenstoff getrennt entnehmbar sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45.

50

55

60

65

— Leerseite —

Fig. 1

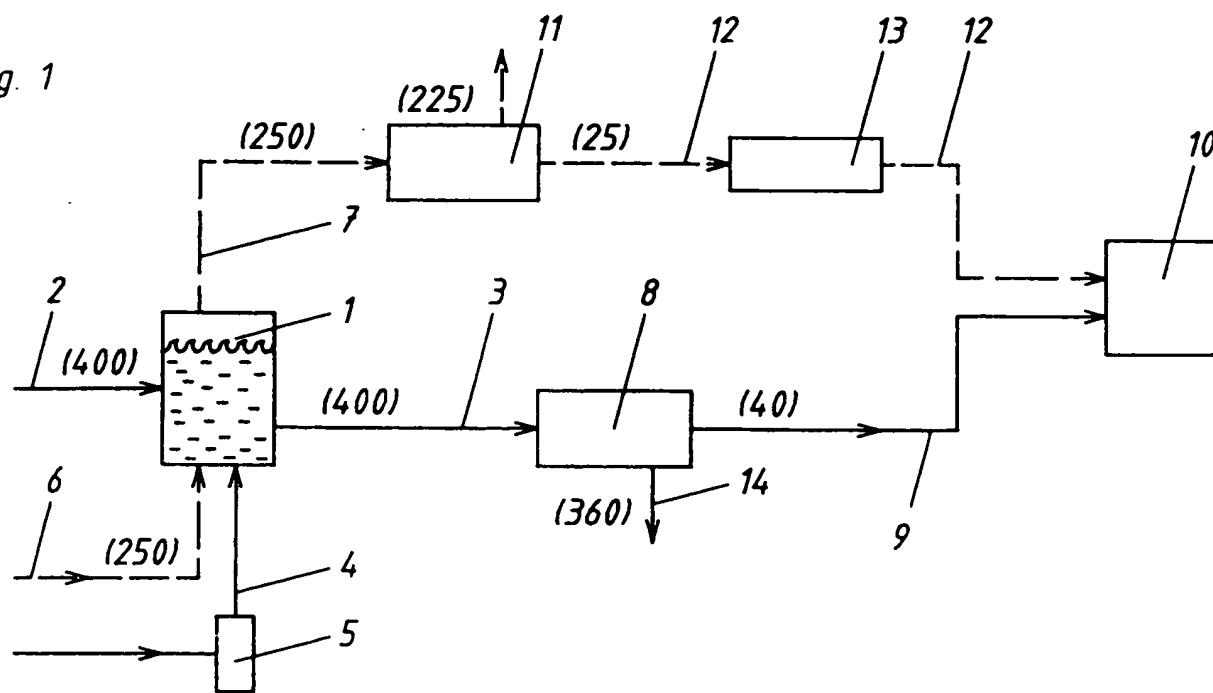


Fig. 2

